

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



Rec'd PCT/PTO 08 FEB 2005



(43) 国際公開日  
2004年2月19日 (19.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/015021 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C09K 3/14, H01L 21/304, B24B 37/00

[JP/JP]; 〒317-0061 茨城県 日立市 東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社 山崎事業所内 Ibaraki (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010001

(74) 代理人: 三好 秀和 (MIYOSHI, Hidekazu); 〒105-0001 東京都港区 虎ノ門一丁目2番3号 虎ノ門第一ビル9階 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2003年8月6日 (06.08.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-233702 2002年8月9日 (09.08.2002) JP  
特願2003-59280 2003年3月6日 (06.03.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立化成工業株式会社 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒163-0449 東京都新宿区 西新宿二丁目1番1号 Tokyo (JP).

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 芳賀 浩二 (HAGA, Kouji) [JP/JP]; 〒317-0061 茨城県 日立市 東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社 山崎事業所内 Ibaraki (JP). 大槻 裕人 (OOTSUKI, Yuto) [JP/JP]; 〒317-0061 茨城県 日立市 東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社 山崎事業所内 Ibaraki (JP). 倉田 靖 (KURATA, Yasushi) [JP/JP]; 〒317-0061 茨城県 日立市 東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社 山崎事業所内 Ibaraki (JP). 榎本 和宏 (ENOMOTO, Kazuhiro)

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CMP ABRASIVE AND SUBSTRATE POLISHING METHOD

(54) 発明の名称: CMP研磨剤および基板の研磨方法

(57) Abstract: A CMP (chemical-mechanical polishing) technique of polishing a substrate efficiently and at high-speed so as to planarize an interlayer insulating film and an insulating film for shallow trench isolation in the manufacturing process of a semiconductor device. A CMP abrasive containing cerium oxide particles, an organic compound having an acetylene bond (a triple bond between carbon atoms), and water, and a substrate polishing method for polishing a film of a substrate by using such a CMP abrasive.

(57) 要約: 本発明は半導体装置の製造工程における層間絶縁膜、シャロー・トレンチ分離用絶縁膜等を平坦化するCMP (化学機械的研磨) 技術において、効率的かつ高速の研磨を可能にする。本発明は、酸化セリウム粒子、アセチレン結合 (炭素-炭素間の三重結合) を有する有機化合物及び水を含むCMP研磨剤、およびその研磨剤を用いて基板の被研磨膜を研磨する基板の研磨方法である。

WO 2004/015021 A1

## 明細書

## CMP 研磨剤および基板の研磨方法

## 5 技術分野

本発明は、半導体素子等の半導体装置製造工程のうち、層間絶縁膜の平坦化工程またはシャロー・トレンチ分離の形成工程等において使用されるCMP (Chemical Mechanical Polishing) 研磨剤および基板の研磨方法に関する。

## 背景技術

超大規模集積回路の分野において実装密度を高めるために種々の微細加工技術が研究、開発されており、既に、デザインルールは、サブハーフミクロンのオーダーになっている。このような厳しい微細化要求を満足するための技術の一つにCMP研磨技術がある。この技術は、半導体装置の製造工程において、露光を施す層を完全に平坦化することによって微細化を可能とし、歩留まりを向上させることができる。これによりCMPは、例えば、層間絶縁膜の平坦化やシャロー・トレンチ分離等を行う際に必要となる技術である。

従来、集積回路内の素子分離にはLOCOS (シリコン局所酸化) 法が用いられてきたが、素子分離幅をより狭くするため、近年ではシャロー・トレンチ分離法が用いられている。シャロー・トレンチ分離法では、ウエハ基板上に成膜した余分の酸化珪素膜を除くためにCMPが必須であり、研磨を停止させるために、酸化珪素膜の下に窒化珪素膜がストッパとして形成され

るのが一般的である。

半導体装置の製造工程において、プラズマ-CVD (Chemical Vapor Deposition、化学的蒸着法)、低圧-CVD等の方法で形成される酸化珪素絶縁膜等を平坦化するためのCMP研磨剤としては、従来、フュームドシリカを研磨粒子とするpH9を超えるアルカリ性の研磨剤が多用されてきた。しかしながら、酸化珪素膜の研磨速度を高くするためにアルカリ性に保持されたシリカ研磨剤では、ストッパである窒化珪素膜の研磨速度も高く、ウエハ全面が均一に削れない(すなわち高平坦化できない。)、あるいは電気特性に悪影響を与える研磨傷が多い等の問題があった。

一方、フォトリソマスクやレンズ等のガラス表面研磨剤としては、酸化セリウムを用いた研磨剤が近年多用されている(例えば日本特開平5-326469号公報参照。)。酸化セリウム研磨剤はシリカ研磨剤と比べて酸化珪素膜の研磨速度が速く、研磨傷も比較的少ないという特長を有する。このため、酸化セリウム研磨剤を半導体用研磨剤として適用する検討が近年行われており、その一部は半導体用研磨剤として実用化されるようになっている(例えば日本特開平9-270402号公報参照。)。

しかし、各種デバイスが形成されたウエハ基板の全面を、電気特性不良に至る研磨傷をほとんど発生させずに、完全に平坦化できるような酸化セリウム研磨剤はまだ得られていなかった。

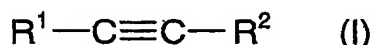
本発明の目的は、電気特性不良に至る研磨傷をほとんど発生させずに被研磨面を高平坦化することが可能なCMP研磨剤およびそれを用いた基板の研磨方法を提供することにある。

本発明は、アセチレン結合を有する有機化合物の炭素－炭素間三重結合部分が被研磨膜に吸着することにより、電気特性不良に至る研磨傷をほとんど発生させずに被研磨面を高平坦化できることに着目したものである。

5 すなわち本発明は、下記（１）～（７）に関する。

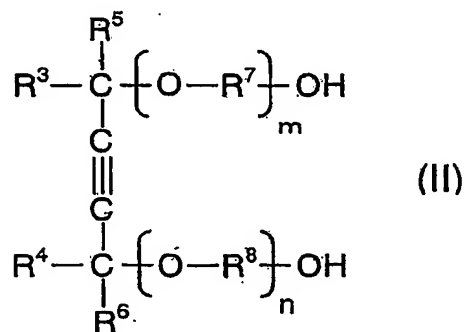
（１） 酸化セリウム粒子、アセチレン結合を有する有機化合物及び水を含むＣＭＰ研磨剤。

（２） アセチレン結合を有する有機化合物が下記一般式（Ｉ）



10 （一般式（Ｉ）中、 $R^1$ は水素原子または炭素数が１～５の置換もしくは無置換アルキル基を表し、 $R^2$ は炭素数が４～１０の置換または無置換アルキル基を表す。）で示される上記（１）記載のＣＭＰ研磨剤。

（３） アセチレン結合を有する有機化合物が下記一般式（II）



15

（一般式（II）中、 $R^3 \sim R^6$ はそれぞれ独立に水素原子または炭素数が１～５の置換もしくは無置換アルキル基を表し、 $R^7$ 、 $R^8$ はそれぞれ独立に炭素数が１～５の置換または無置換アルキレン基を表し、 $m$ 、 $n$ はそれぞれ独立に０または正数を表す。）

20 である上記（１）記載のＣＭＰ研磨剤。

（４） さらにビニル化合物の重合物からなる水溶性高分子化

合物を含む上記（１）～（３）のいずれか一つ記載のＣＭＰ研磨剤。

（５） 被研磨膜を形成した基板を研磨定盤の研磨布に押し当て加圧し、上記（１）～（４）のいずれか一つ記載のＣＭＰ研磨剤を被研磨膜と研磨布との間に供給しながら、基板の被研磨膜と研磨布とを相対的に動かして被研磨膜を研磨する基板の研磨方法。

（６） 被研磨膜を形成した基板を研磨定盤の研磨布に押し当て加圧し、酸化セリウム粒子、アセチレン結合を有する有機化合物及び水を含むＣＭＰ研磨剤を被研磨膜と研磨布との間に供給しながら、上記有機化合物のアセチレン結合部分が被研磨膜に吸着した状態で、基板の被研磨膜と研磨布とを相対的に動かして被研磨膜を研磨する基板の研磨方法。

（７） ＣＭＰ研磨剤にさらにビニル化合物の重合体からなる水溶性高分子化合物を含む上記（６）記載の基板の研磨方法。

#### 発明を実施するための最良の形態

一般に酸化セリウム粒子は、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、しゅう酸塩のセリウム化合物を酸化することによって得られる。ＴＥＯＳ－ＣＶＤ法等で形成される酸化珪素膜などの研磨に使用する酸化セリウム粒子は、その製造方法を限定するものではないが、酸化セリウム結晶子径は５ｎｍ以上３００ｎｍ以下であることが好ましい。また、半導体装置製造に係る基板研磨に使用することから、ナトリウムイオン、カリウムイオン等のアルカリ金属及びハロゲン類、イオウの含有率は酸化セリウム粒子中１０ｐｐｍ以下に抑えることが好ましい。

本発明において、酸化セリウム粉末を作製する方法として焼

成または過酸化水素等による酸化法が使用できる。焼成温度は 350℃以上900℃以下が好ましい。

上記の方法により製造された酸化セリウム粒子は凝集しているため、機械的に粉碎することが好ましい。粉碎方法として、  
5 ジェットミル等による乾式粉碎や遊星ビーズミル等による湿式粉碎方法が好ましい。ジェットミル法は例えば化学工業論文集第6巻第5号(1980)527～532頁に説明されている。

本発明におけるCMP研磨剤は、例えば、上記のようにして得られた酸化セリウム粒子と分散剤及び水からなる分散液に、  
10 後述する有機化合物を添加することによって得られる。ここで、酸化セリウム粒子の濃度に制限はないが、分散液の取り扱いやすさから、CMP研磨剤中0.5重量%以上20重量%以下の範囲が好ましい。

本発明の研磨剤には分散剤を含むのが好ましい。分散剤としては、水溶性陰イオン性分散剤、水溶性非イオン性分散剤、水溶性陽イオン性分散剤、水溶性両性分散剤から選ばれた少なくとも1種類を含むのが好ましく、2種類以上の分散剤を使用するのがより好ましい。また、分散剤中のアルカリ金属及びハロゲン類、イオウの含有率は10ppm以下に抑えることが好ま  
20 しい。

水溶性陰イオン性分散剤としては、例えば、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ラウリル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸トリエタノールアミン等が挙げられるが、後述する水溶性高分子化合物のうちアニオン系のものを用いてもよい。  
25

水溶性非イオン性分散剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、

ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレン  
オレイルエーテル、その他のポリオキシエチレン高級アルコール  
エーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、  
ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシアル  
5 キレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンソルピタンモノ  
ラウレート、ポリオキシエチレンソルピタンモノパルミテート、  
ポリオキシエチレンソルピタンモノステアレート、ポリオキシ  
エチレンソルピタントリステアレート、ポリオキシエチレンソ  
ルピタンモノオレエート、ポリオキシエチレンソルピタントリ  
10 オレエート、テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルピット、  
ポリエチレングリコールモノラウレート、ポリエチレングリコ  
ールモノステアレート、ポリエチレングリコールジステアレー  
ト、ポリエチレングリコールモノオレエート、ポリオキシエチ  
レンアルキルアミン、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、アル  
15 キルアルカノールアミド等が挙げられる。

水溶性陽イオン性分散剤としては、例えば、ココナットアミ  
ンアセテート、ステアリルアミンアセテート等が挙げられ、水  
溶性両性分散剤としては、例えば、ラウリルベタイン、ステア  
リルベタイン、ラウリルジメチルアミンオキサイド、2-アル  
20 キル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾ  
リニウムベタイン等が挙げられる。

これらの分散剤を添加する場合の添加量は、スラリー状の研磨  
剤中の粒子の分散性及び沈降防止、さらに研磨傷と分散剤添加  
量との関係から酸化セリウム粒子100重量部に対して、0.  
25 01重量部以上2.0重量部以下の範囲が好ましい。

分散剤の分子量は、100～50,000が好ましく、1,  
000～10,000がより好ましい。分散剤の分子量が10

0未満の場合は、酸化珪素膜あるいは窒化珪素膜を研磨するときに、十分な研磨速度が得られにくく、分散剤の分子量が50,000を超えた場合は、粘度が高くなり、CMP研磨剤の保存安定性が低下傾向があるためである。

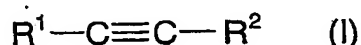
- 5 酸化セリウム粒子を水中に分散させる方法としては、通常の攪拌機による分散処理の他にホモジナイザー、超音波分散機、湿式ボールミルなどを用いることができる。

こうして作製されたCMP研磨剤中の酸化セリウム粒子の平均粒径は、0.01 $\mu$ m～1.0 $\mu$ mであることが好ましい。

- 10 酸化セリウム粒子の平均粒径が0.01 $\mu$ m未満であると研磨速度が低くなる場合があり、1.0 $\mu$ mを超えると研磨する膜に傷がつきやすくなるためである。

- 15 なお、本発明において、酸化セリウム粒子の平均粒径は、必要に応じて酸化セリウムのスラリーを適当な濃度に希釈し、レーザ回折式粒度分布計で測定し、粒子径の中央値を採用する。

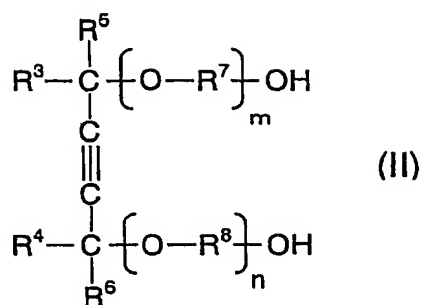
本発明におけるアセチレン結合、すなわち炭素－炭素間が互いに三個の原子価で結合している構造の三重結合を有する有機化合物としては、炭素－炭素間の三重結合を含むものであれば特に制限はないが、具体的には、下記一般式（I）



20

（ただし、一般式（I）中、 $R^1$ は水素原子または炭素数が1～5の置換もしくは無置換アルキル基を表し、 $R^2$ は炭素数が4～10の置換または無置換アルキル基を表す。）で示される化合物、下記一般式（II）





(ただし、一般式 (II) 中、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$  はそれぞれ独立に水素原子または炭素数が 1 ～ 5 の置換もしくは無置換アルキル基を表し、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$  はそれぞれ独立に炭素数が 1 ～ 5 の置換または無置換アルキレン基を表し、 $m$ 、 $n$  はそれぞれ独立に 0 または正数を表す。) で示される化合物が好ましく挙げられる。なお、前記  $m$ 、 $n$  は一般に平均値で示される。 $m + n$  は 2 ～ 20 であることが平坦性の向上の点で好ましい。これらは単独で、又は 2 種以上を組み合わせ用いられる。

これらの化合物の中では、1-デシン、5-デシン、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールエトキシレートがより好ましい。

アセチレン結合を有する有機化合物の CMP 研磨剤中における濃度は、十分な平坦性を得るために 0.05 重量% ～ 5.0 重量% である事が望ましい。

本発明の研磨剤には、粘度、pH、表面張力等の液状特性を調整するために、さらに、水溶性の高分子化合物を含むのが好ましく、特に、ビニル化合物の重合体からなる水溶性高分子化合物を含むのが平坦性の向上の点で好ましい。該ビニル化合物の重合体からなる水溶性高分子化合物は、具体的にはポリアクリル酸、ポリアクリル酸アンモニウム塩、ポリアクリル酸アミ

ン塩、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルイミダゾール、ポリビニル  
ピロリドンなどが挙げられ、この中でもポリビニルピロリドン  
がより好ましい。これらは単独でまたは２種以上を組み合わせ  
て用いられる。また、アクリル酸、アクリル酸アンモニウム塩、  
5 アクリル酸アミン塩、酢酸ビニル、ビニルイミダゾールから選  
ばれた少なくとも１つの化合物とビニルピロリドンとの共重合  
体でもよい。

ビニル化合物の重合体からなる水溶性高分子化合物（以下、  
水溶性高分子化合物という。）の重量平均分子量は１，０００～  
10 １００，０００が好ましく、５，０００～５０，０００がより  
好ましい。また、水溶性高分子化合物のＣＭＰ研磨剤中におけ  
る濃度は、十分な平坦性を得るために０．０５重量％～３．０  
重量％が好ましく、０．０６重量％～１．０重量％がより好ま  
しく、０．０７重量％～０．５重量％がさらにより好ましい。

15 本発明の研磨剤には上述した材料の他に、染料、顔料等の着  
色剤や、ｐＨ調整剤、水以外の溶媒などの、一般に研磨剤に添  
加される添加剤を、研磨剤の作用効果を損なわない範囲で添加  
しても良い。

また、本発明の研磨剤は、二液、例えば上記アセチレン結合  
20 を有する有機化合物及び好ましくは水溶性高分子化合物を含む  
添加液（第１液）と、酸化セリウム粒子、水及び好ましくは分  
散剤を含むスラリー（第２液）との二液で保存し、研磨時に別々  
に研磨定盤上に供給し、研磨定盤上で混合する調製方法か、研  
磨前（保存前または研磨直前）に予め上記二液を混合し、研磨  
25 定盤上に供給する調製方法をとることができる。いずれの方法  
による研磨剤でも安定した研磨特性が得られる。

ＣＭＰ研磨剤のｐＨは、３以上９以下であることが好ましく、

5 以上 8.5 以下であることがより好ましい。pH が 3 未満では、化学的作用が小さくなり、研磨速度が低下するおそれがある。pH が 9 より大きいと、化学的作用が強くディッシングが生じるおそれがある。pH は酸や、アンモニア、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) 等のアルカリ成分によって調整可能である。

本発明の基板の研磨方法は、被研磨膜を形成した基板の被研磨膜を上記本発明の CMP 研磨剤で研磨することの特徴とする。被研磨膜を形成した基板として、例えば半導体装置製造に係る  
10 基板、具体的には回路素子と配線パターンが形成された段階の半導体基板、回路素子が形成された段階の半導体基板等の、半導体基板上に少なくとも酸化珪素膜層が形成された基板が挙げられる。そして被研磨膜は、無機絶縁膜、例えば前記酸化珪素膜層あるいは窒化珪素膜層及び酸化珪素膜層等が挙げられる。

15 そして、本発明の研磨方法は、被研磨膜を形成した基板を研磨定盤の研磨布に押しあて加圧し、本発明の CMP 研磨剤を被研磨膜と研磨布との間に供給しながら、基板の被研磨膜と研磨布とを相対的に動かして被研磨膜を研磨する。具体的には研磨装置の基板と研磨定盤との少なくとも一方を動かせば良い。以下、半導体基板の場合について本発明の研磨方法を説明する。  
20

半導体基板上に形成された酸化珪素膜層あるいは窒化珪素膜層を上記 CMP 研磨剤で研磨することによって、酸化珪素絶縁膜層表面の凹凸を解消し、半導体基板全面にわたって平滑な面とすることができる。また、シャロー・トレンチ分離にも好適  
25 に使用できる。

ここで、研磨する装置としては、半導体基板を保持するホルダーと、研磨布 (パッド) を貼り付け可能で、回転数が変更可

能なモータ等を取り付けてある研磨定盤とを有する一般的な研磨装置が使用できる。研磨定盤上の研磨布としては、一般的な不織布、発泡ポリウレタン、多孔質フッ素樹脂などが使用でき、特に制限がない。また、研磨布にはCMP研磨剤がたまるような溝加工を施すことが好ましい。研磨条件に制限はないが、定盤の回転速度は基板が飛び出さないように200rpm以下の低回転が好ましく、基板にかける圧力（研磨圧力）は研磨後に傷が発生しないように約98kPa（1kg/cm<sup>2</sup>）以下が好ましい。研磨している間、スラリー状の本発明の研磨剤を研磨布と被研磨膜の間にポンプ等で連続的に供給する。研磨剤の供給量に制限はないが、研磨布の表面が常に研磨剤で覆われていることが好ましい。

凹凸が存在する被研磨膜（酸化珪素膜）のグローバル平坦化を達成するには、凸部が選択的に研磨されることが必要である。本発明のCMP研磨剤を用いると上記アセチレン結合を有する有機化合物のアセチレン結合部分が被研磨膜に吸着する。この吸着した状態で被研磨膜の研磨を行うと、凸部が選択的に研磨されて高平坦性が達成される。研磨液にさらにビニル化合物の重合物からなる水溶性高分子化合物を含むと、平坦性がより向上する。

研磨終了後の半導体基板は、流水中で良く洗浄後、スピンドライヤ等を用いて半導体基板上に付着した水滴を払い落としてから乾燥させることが好ましい。

例えば、このようにして平坦化されたシャロー・トレンチを形成したあと、酸化珪素絶縁膜の上に、アルミニウム配線を形成し、さらにその配線間及び配線上に再び酸化珪素絶縁膜を形成後、上記CMP研磨剤を用いて同様に研磨することによって、

無機絶縁膜表面の凹凸を解消し、半導体基板全面にわたって平滑な面が得られる。この工程を所定数繰り返すことにより、所望の層数を製造することができる。

本発明のCMP研磨剤および研磨方法が適用される無機絶縁  
5 膜の作製方法として、低圧CVD法、プラズマCVD法等が挙げられる。低圧CVD法による酸化珪素膜形成は、Si源としてモノシラン： $\text{SiH}_4$ 、酸素源として酸素： $\text{O}_2$ を用いる。この $\text{SiH}_4$ - $\text{O}_2$ 系酸化反応を $400^\circ\text{C}$ 以下の低温で行わせることにより得られる。場合によっては、CVD後 $1000^\circ\text{C}$ またはそれ以下の温度で熱処理される。高温リフローによる表面平坦化を図るためにリン：Pをドーピングするときには、 $\text{SiH}_4$ - $\text{O}_2$ - $\text{PH}_3$ 系反応ガスを用いることが好ましい。

プラズマCVD法は、通常の熱平衡下では高温を必要とする化学反応が低温でできる利点を有する。プラズマ発生法には、  
15 容量結合型と誘導結合型の2つが挙げられる。反応ガスとしては、Si源として $\text{SiH}_4$ 、酸素源として $\text{N}_2\text{O}$ を用いた $\text{SiH}_4$ - $\text{N}_2\text{O}$ 系ガスと、テトラエトキシシラン(TEOS)をSi源に用いた $\text{TEOS}-\text{O}_2$ 系ガス(TEOS-プラズマCVD法)などが挙げられる。基板温度は $250^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 、反応圧力は  
20  $67 \sim 400 \text{ Pa}$ の範囲が好ましい。このように、本発明の研磨剤および研磨方法が適用される酸化珪素膜にはリン、ホウ素等の元素がドーピングされていても良い。同様に、低圧CVD法による窒化珪素膜形成は、Si源としてジクロルシラン： $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 、窒素源としてアンモニア： $\text{NH}_3$ を用いる。この $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ - $\text{NH}_3$ 系酸化反応を $900^\circ\text{C}$ の高温で行わせることにより得られる。プラズマCVD法は、反応ガスとしては、Si源として $\text{SiH}_4$ 、窒素源として $\text{NH}_3$ を用いた $\text{SiH}_4$ - $\text{NH}_3$ 系  
25

ガスが挙げられる。基板温度は300℃～400℃が好ましい。

本発明のCMP研磨剤および研磨方法は、半導体基板に形成された酸化珪素膜だけでなく、所定の配線を有する配線板に形成された酸化珪素膜、ガラス、窒化珪素等の無機絶縁膜、ポリシリコン、Al、Cu、Ti、TiN、W、Ta、Ta<sub>2</sub>N<sub>5</sub>等を主として含有する膜、フォトリソマスク・レンズ・プリズム等の光学ガラス、ITO等の無機導電膜、光集積回路・光スイッチング素子・光導波路を構成するガラス及び結晶質材料、光ファイバーの端面、シンチレータ等の光学用単結晶、固体レーザー単結晶、青色レーザーLED用サファイヤ基板、SiC、GaP、GaAs等の半導体単結晶、磁気ディスク用ガラス基板、磁気ヘッド等の研磨に適用することができる。

#### (実施例)

次に、本発明を実施例及び比較例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### (実施例1)

##### (酸化セリウムスラリの作製)

炭酸セリウム水和物2kgをアルミナ製容器に入れ、850℃の空气中で2時間焼成して酸化セリウム粉末を得た。上記作製の酸化セリウム粒子1kgとポリアクリル酸アンモニウム塩水溶液(40重量%)23gと脱イオン水8977gとを混合し、攪拌しながら超音波分散を10分間施してスラリーを得た。得られたスラリーを1ミクロンフィルターでろ過をし、さらに脱イオン水を加えて酸化セリウム5.0重量%を含む酸化セリウムスラリーを得た。

##### (CMP研磨剤の作製)

上記の酸化セリウムスラリーを1000g、アセチレン結合を

有する有機化合物として 2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-  
デシン-4, 7-ジオールエトキシレート（アルドリッチ社製  
試薬、前記一般式（II）において  $m+n=3.5$ ）を 15 g、  
水 1985 g を混合して、アセチレン結合を有する有機化合物  
濃度 0.5 重量%、酸化セリウム粒子濃度 1.67 重量%の C  
M P 研磨剤（以下、C M P 研磨剤（1）という。）とした。C M P  
研磨剤（1）の pH は 8.4 であった。

（絶縁膜層及びシャロー・トレンチ分離層の研磨）

直径 8 インチ（20.3 cm）Si 基板上に Line / Space  
幅が 0.05 ~ 5 mm で高さが 1000 nm の Al 配線  
Line 部を形成した後、その上に TEOS-プラズマ CVD  
法で酸化珪素膜を 2000 nm 形成した絶縁膜層パターンウエ  
ハを作製した。

この絶縁膜層パターンウエハ（以下、ウエハ（1）という。）  
を、研磨装置（荏原製作所株式会社製 研磨装置：EPO111）  
のホルダーにセットした。多孔質ウレタン樹脂製の研磨パッド  
（研磨布）を貼り付けた前記研磨装置の研磨定盤上に、ホルダ  
ーをウエハの酸化珪素膜（絶縁膜）面を下に向けて載せた。

上記で調製した C M P 研磨剤（1）を絶縁膜と研磨布との間に  
供給しながら、ウエハ（1）の絶縁膜を 3 分間研磨（定盤回転  
数：80 rpm、ヘッド回転数：80 rpm、研磨荷重：20  
kPa、研磨剤供給量：200 ml / 分）した。その結果、研  
磨後の凸部と凹部の段差が 40 nm となり高平坦性を示した。

また、8 インチウエハ上に酸化珪素膜をプラズマ CVD 法で  
形成したウエハ（以下、ウエハ（2A）という。）、及び同径の  
ウエハ上に窒化珪素膜を低圧プラズマ CVD 法で形成したウエ  
ハ（以下、ウエハ（2B）という。）を用意した。

このウエハ（2A、2B）の酸化珪素膜及び窒化珪素膜を上記のCMP研磨剤(1)を用いて1分間研磨（定盤回転数：80rpm、ヘッド回転数：80rpm、研磨荷重：20kPa、研磨剤供給量：200ml/分）した。光干渉式膜厚測定装置を用いて、研磨前後の膜厚差を測定し、研磨速度を計算した結果、ウエハ（2A）の酸化珪素膜の研磨速度は220nm/分、ウエハ（2B）の窒化珪素膜の研磨速度は52nm/分となり、研磨速度比は4.2であった。またウエハ（2A）研磨後の酸化珪素膜をKLA Tencor社製ウエハ欠陥検出装置製品名「Surfscan 6220」とオリンパス社製ウエハ外観検査顕微鏡製品名「AL-2000」を用いて0.2μm以上の研磨傷をカウントしたところ、15個/ウエハであった。

また、8インチのSi基板に一辺350nm～0.1mm四方の凸部、深さが400nmの凹部を形成し、凸部密度がそれぞれ2～40%となるようなシャロー・トレンチ分離層パターンウエハを作製した。この凸部上に窒化珪素膜を100nm形成し、その上にTEOS-プラズマCVD法で酸化珪素膜を600nm成膜した（以下、パターンウエハ（3）という。）。上記のCMP研磨剤(1)を用いて、このパターンウエハ（3）を2分間研磨（定盤回転数：80rpm、ヘッド回転数：80rpm、研磨荷重：20kPa、研磨剤供給量：200ml/分）した。その結果、研磨後の段差は40nmとなり、高平坦性を示した。

#### （実施例2）

#### 25 （CMP研磨剤の作製）

上記実施例1で作製した酸化セリウムスラリーを750g、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールエ



トキシレート（アルドリッチ社製試薬、前出）を 50 g、水 4200 g を混合し、アセチレン結合を有する有機化合物濃度 1.0 重量％、酸化セリウム粒子濃度 0.75 重量％の CMP 研磨剤（以下、CMP 研磨剤 (2) という。）とした。CMP 研磨剤 (2) の pH は 8.4 であった。

（絶縁膜層及びシャロー・トレンチ分離層の研磨）

上記の CMP 研磨剤 (2) を用いて、ウエハ (1) を 3 分間研磨（荏原製作所製 研磨装置：EPO111、定盤回転数：50 rpm、ヘッド回転数：50 rpm、研磨荷重：30 kPa、研磨剤供給量：200 ml / 分）した。その結果、研磨後の凸部と凹部の段差が 40 nm となり高平坦性を示した。

また、ウエハ (2A、2B) の酸化珪素膜及び窒化珪素膜を、研磨時間を 1 分間とした以外は本実施例のウエハ (1) と同じ研磨条件で、上記の CMP 研磨剤 (2) を用いて研磨した結果、酸化珪素膜の研磨速度は 290 nm / 分、窒化珪素膜の研磨速度は 68 nm / 分となり、研磨速度比は 4.26 であった。また研磨後の酸化珪素膜を実施例 1 と同様にして 0.2  $\mu$ m 以上の研磨傷をカウントしたところ、15 個 / ウエハであった。

また、上記の CMP 研磨剤 (2) で、上記パターンウエハ (3) を本実施例のウエハ (1) と同じ研磨条件で 3 分間研磨した。その結果、研磨後の段差は 50 nm となり、高平坦性を示した。

（実施例 3）

（CMP 研磨剤の作製）

上記実施例 1 記載の酸化セリウムスラリーを 750 g、2, 4, 7, 9-テトラメチルー 5-デシン-4, 7-ジオールエトキシレート（アルドリッチ社製試薬、前出）50 g、ポリビニルピロリドン（東京化成工業社製試薬、K30：重量平均分子量：4

0 0 0 0) 3. 7 5 g、脱イオン水 4 1 9 6. 2 5 g を加えることにより酸化セリウム粒子濃度 0. 7 5 重量%、アセチレン結合を有する有機化合物濃度 1. 0 重量%、ポリビニルピロリドン濃度 0. 0 7 5 重量% の C M P 研磨剤（以下、C M P 研磨剤  
5 (3) という。）とした。C M P 研磨剤 (3) の p H は 8. 4 0 であった。

（絶縁膜層及びシャロー・トレンチ分離層の研磨）

上記の C M P 研磨剤 (3) を用いて、ウエハ (1) を実施例 2 のウエハ (1) と同じ研磨条件で 3 分間研磨した。その結果、研  
10 磨後の凸部と凹部の段差が 2 0 n m となり高平坦性を示した。

また、ウエハ (2 A、2 B) の酸化珪素膜及び窒化珪素膜を、実施例 2 のウエハ (2 A、2 B) と同じ研磨条件で 1 分間、上記の C M P 研磨剤 (3) を用いて研磨した結果、酸化珪素膜の研磨速度は 5 0 n m / 分、窒化珪素膜の研磨速度は 6 5 n m / 分となり、研磨速度比は 0. 7 7 であった。また研磨後の酸化珪素  
15 膜を実施例 1 と同様にして 0. 2  $\mu$  m 以上の研磨傷をカウントしたところ、1 5 個 / ウエハであった。

また、パターンウエハ (3) を研磨時間を 2 0 0 秒間とした以外は実施例 2 のウエハ (3) と同じ研磨条件で上記の C M P  
20 研磨剤 (3) を用いて研磨した。その結果、研磨後の段差は 1 0 n m となり、高平坦性を示した。

（比較例 1）

（C M P 研磨剤の作製）

実施例 1 記載の酸化セリウムスラリーを脱イオン水で 3 倍に希釈し（酸化セリウム粒子濃度 1. 6 7 重量%）、実施例 1 記載の有機化合物を加えず得られたものを C M P 研磨剤とした。この  
25 研磨剤の p H は 7. 0 であった。

(絶縁膜層及びシャロー・トレンチ分離層の研磨)

上記のCMP研磨剤(酸化セリウム粒子: 1.67重量%)を用いた以外は実施例1と同じ条件でウエハ(1)は3分間、ウエハ(2A、2B)は1分間、パターンウエハ(3)は2分  
5 間研磨した。その結果、ウエハ(1)の研磨後の段差は150nmとなり、平坦性が著しく劣ることがわかった。また、ウエハ(2A)の研磨後の酸化珪素膜を実施例1と同様にして0.2μm以上の研磨傷をカウントしたところ、30個/ウエハであった。パターンウエハ(3)は研磨後の段差が150nmで  
10 平坦性が劣っていた。

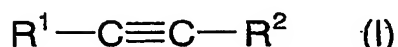
#### 産業上の利用の可能性

本発明のCMP研磨剤および基板の研磨方法によれば、被研磨面の高平坦化が可能であり、半導体素子等の半導体装置製造  
15 工程、例えばシャロー・トレンチ分離に好適である。また、酸化珪素絶縁膜等の被研磨面を傷なく、高速に研磨することができる。

## 請求の範囲

1. 酸化セリウム粒子、アセチレン結合を有する有機化合物及び水を含むCMP研磨剤。

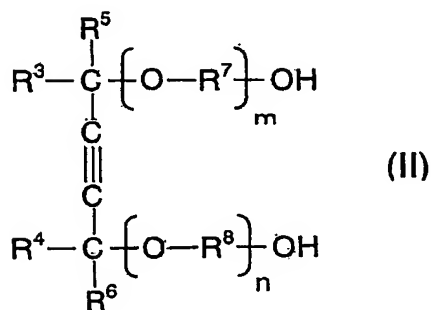
5 2. アセチレン結合を有する有機化合物が下記一般式 (I)



(一般式 (I) 中、 $R^1$  は水素原子または炭素数が 1 ~ 5 の置換もしくはは無置換アルキル基を表し、 $R^2$  は炭素数が 4 ~ 10 の置換またはは無置換アルキル基を表す。) で示される請求の範囲第

10 1 項記載のCMP研磨剤。

3. アセチレン結合を有する有機化合物が下記一般式 (II)



(一般式 (II) 中、 $R^3 \sim R^6$  はそれぞれ独立に水素原子または炭素数が 1 ~ 5 の置換もしくはは無置換アルキル基を表し、 $R^7$ 、

15  $R^8$  はそれぞれ独立に炭素数が 1 ~ 5 の置換またはは無置換アルキレン基を表し、 $m$ 、 $n$  はそれぞれ独立に 0 または正数を表す。) である請求の範囲第 1 項記載のCMP研磨剤。

4. さらにビニル化合物の重合体からなる水溶性高分子化合物を含む請求の範囲第 1 項 ~ 第 3 項のいずれか一項記載のCMP

20 P 研磨剤。

5. 被研磨膜を形成した基板を研磨定盤の研磨布に押し当て

加圧し、請求の範囲第1項～第4項のいずれか一項記載のCMP研磨剤を被研磨膜と研磨布との間に供給しながら、基板の被研磨膜と研磨布とを相対的に動かして被研磨膜を研磨する基板の研磨方法。

- 5 6. 被研磨膜を形成した基板を研磨定盤の研磨布に押し当て加圧し、酸化セリウム粒子、アセチレン結合を有する有機化合物及び水を含むCMP研磨剤を被研磨膜と研磨布との間に供給しながら、上記有機化合物のアセチレン結合部分が被研磨膜に吸着した状態で、基板の被研磨膜と研磨布とを相対的に動かして被研磨膜を研磨する基板の研磨方法。
- 10

7. CMP研磨剤にさらにビニル化合物の重合体からなる水溶性高分子化合物を含む請求の範囲第6項記載の基板の研磨方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10001

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C09K3/14, H01L21/304, B24B37/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C09K3/14, H01L21/304, B24B37/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2001-185514 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 06 July, 2001 (06.07.01), Claims 1, 2; column 8, lines 36 to 37 (Family: none)	1, 4-7 2-3
X Y	JP 2002-134444 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 10 May, 2002 (10.05.02), Claims; column 4, line 38 (Family: none)	1, 4-7 2-3
Y	JP 2001-23938 A (Tama Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 26 January, 2001 (26.01.01), Claim 7; Par. No. [0007]; column 6, lines 35 to 36 (Family: none)	2-3



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not

considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing

date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
01 October, 2003 (01.10.03)

Date of mailing of the international search report  
14 October, 2003 (14.10.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/10001

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2001/0009840 A1 (Kazuya ORII), 26 July, 2001 (26.07.01), Claims; Par. Nos. [0022] to [0023] & JP 2001-200244 A Claims; Par. No. [0011]	2-3
Y	EP 897744 A1 (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.), 24 February, 1999 (24.02.99), Claims; Par. Nos. [0004], [0008] & JP 7-188087 A Claims; Par. Nos. [0004], [0006]	2-3
A	US 6383239 B1 (TOKYO MAGNETIC PRINTING CO., LTD.), 07 May, 2002 (07.05.02), Claims; column 8, line 24 to column 9, line 23 & JP 2001-31954 A Claims; Par. Nos. [0017] to [0018], [0022]	2-3
P,A	JP 2002-294222 A (Tokyo Jiki Insatsu Kabushiki Kaisha), 09 October, 2002 (09.10.02), Claims 4, 10; Par. No. [0029] (Family: none)	2-3
P,A	JP 2003-168660 A (Toshiba Corp.); 13 June, 2003 (13.06.03), Examples 1, 3 (Family: none)	2-3
P,A	JP 2003-128910 A (Rodel Nitta Kabushiki Kaisha), 08 May, 2003 (08.05.03), Claim 2 (Family: none)	2-3

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C09K3/14, H01L21/304, B24B37/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C09K3/14, H01L21/304, B24B37/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2001-185514 A(日立化成工業株式会社)2001.07.06 請求項1,2、第8欄第36～37行 (ファミリーなし)	1,4-7 2-3
X Y	JP 2002-134444 A(日立化成工業株式会社)2002.05.10 特許請求の範囲、第4欄第38行 (ファミリーなし)	1,4-7 2-3
Y	JP 2001-23938 A(多摩化学工業株式会社)2001.01.26 請求項7、段落0007、第6欄第35～36行 (ファミリーなし)	2-3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01.10.03

国際調査報告の発送日

14.10.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤原 浩子

4V

9155

電話番号 03-3581-1101 内線 3483



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US 2001/0009840 A1 (KAZUYA ORII) 2001. 07. 26 特許請求の範囲、段落0022-0023 & JP 2001-200244 A 特許請求の範囲、段落0011	2-3
Y	EP 897744 A1 (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.) 1999. 02. 24 特許請求の範囲、段落0004, 0008 & JP 7-188087 A 特許請求の範囲、段落0004, 0006	2-3
A	US 6383239 B1 (TOKYO MAGNETIC PRINTING CO., LTD.) 2002. 05. 07 特許請求の範囲、第8欄第24行～第9欄第23行 & JP 2001-31954 A 特許請求の範囲、段落0017～0018, 0022	2-3
P, A	JP 2002-294222 A (東京磁気印刷株式会社) 2002. 10. 09 請求項4, 10、段落0029 (ファミリーなし)	2-3
P, A	JP 2003-168660 A (株式会社東芝) 2003. 06. 13 実施例1, 3 (ファミリーなし)	2-3
P, A	JP 2003-128910 A (ロデール・ニッタ株式会社) 2003. 05. 08 請求項2 (ファミリーなし)	2-3